

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-148177

(43)Date of publication of application : 07.06.1996

(51)Int.Cl.

H01M 8/18
C01G 31/00

(21)Application number : 06-283694

(71)Applicant : KASHIMAKITA KYODO HATSUDEN
KK

(22)Date of filing : 17.11.1994

(72)Inventor : NAKAJIMA MASATO
AKABOSHI TOSHIKI
SAWAHATA MASATOSHI
NOMURA YUTAKA
SATO KANJI**(54) MANUFACTURE OF VANADIUM ELECTROLYTE OF HIGH PURITY****(57)Abstract:**

PURPOSE: To economically manufacture a vanadium electrolyte of high purity, using vanadium pentoxide or metavanadic acid containing many impurities as a raw material.

CONSTITUTION: A vanadium compound is dissolved in a solvent under an alkaline or a neutral condition and, then, vanadium ions are heated and polymerized under an acidic condition to deposit and separate a polyvanadium acid compound. Thereafter, a part of the polyvanadium acid compound is baked in an inert gas or oxidization atmosphere to remove ammonium. Then, at least the remaining part of the polyvanadium acid compound is treated under a reducing gas atmosphere, thereby producing a trivalent vanadium compound. Furthermore, this compound is dissolved in an acid solution to produce a trivalent vanadium electrolyte. Thereafter, vanadium pentoxide from the de-ammoniation process and a part of the trivalent vanadium solution are mixed for reaction, thereby producing a mixed electrolyte of V4+ and V3+.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3085634

[Date of registration] 07.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-148177

(43) 公開日 平成8年(1996)6月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/18		9444-4K		
C 0 1 G 31/00				

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-283694
(22) 出願日 平成6年(1994)11月17日

(71) 出願人 591063280
鹿島北共同発電株式会社
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田16番地
(72) 発明者 中島 正人
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
鹿島北共同発電株式会社V電池開発室内
(72) 発明者 赤星 俊明
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田16番地 鹿
島北共同発電株式会社技術開発グループ内
(72) 発明者 澤幡 政利
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田16番地 鹿
島北共同発電株式会社技術開発グループ内
(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度バナジウム電解液の製造法

(57) 【要約】

【目的】 不純物を多く含む五酸化バナジウムやメタバナジン酸アンモニウムを原料として、経済的に高純度バナジウム電解液を製造する。

【構成】 (1) バナジウム化合物をアルカリ又は中性条件下で溶媒に溶解し、ついで酸性条件下でバナジウムイオンを加熱重合させてポリバナジウム酸化合物を析出、分離する工程；

(2) 前記ポリバナジウム酸化合物の1部を、不活性ガス又は酸化性雰囲気中で焼成してアンモニウムを除去する工程；

(3) 前記ポリバナジウム酸化合物の少なくとも他の1部を、還元性ガス雰囲気下に処理して3価のバナジウム化合物を生成させる工程；

(4) 前記3価バナジウム化合物を酸溶液に溶解して3価のバナジウム電解液を生成する工程；および

(5) 前記脱アンモニア工程からの五酸化バナジウムと前記3価バナジウム溶液の1部とを混合して反応させ、 V^{4+} と V^{3+} の混合電解液を生成する工程からなる方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 バナジウムを正、負極活物質とするバナジウムレドックス電池用電解液の製造方法において、

(1) 不純物を含む五酸化バナジウム及びメタバナジン酸アンモニウムからなる群から選ばれたバナジウム化合物をアルカリ又は中性条件下で溶媒に溶解し、ついで酸性条件下でバナジウムイオンを加熱重合させてポリバナジウム酸化合物を析出させ、該ポリバナジウム酸化合物を不純物を含有する濾液から分離する工程【精製工程】；

(2) 前記工程で得られたポリバナジウム酸化合物の 1 部を、不活性又は酸化性ガス雰囲気中で 400～690℃の温度範囲で焼成してアンモニウムを除去する工程【脱アンモニウム工程】；

(3) 前記精製工程から得られたポリバナジウム酸化合物の少なくとも他の 1 部を、還元性雰囲気下に処理して 3 価のバナジウム化合物を生成させる工程【3 価バナジウム化合物生成工程】；

(4) 前記 3 価バナジウム化合物を酸溶液に溶解して 3 価のバナジウム電解液を生成する工程【V³⁺電解液生成工程】；および

(5) 前記脱アンモニウム工程から得られる五酸化バナジウムと前記 V³⁺電解液生成工程で得られる 3 価のバナジウム溶液の 1 部とを混合して反応させ、種々の混合比の V⁴⁺と V³⁺の混合電解液を生成する工程【V⁴⁺/V³⁺混合電解液生成工程】

を含むことを特徴とするバナジウム電解液の製造法。

【請求項 2】 バナジウムを正、負極活物質とするバナジウムレドックス電池用電解液の製造方法において、

(1) 不純物を含む五酸化バナジウム及びメタバナジン酸アンモニウムからなる群から選ばれたバナジウム化合物をアルカリ又は中性条件下で溶媒に溶解し、ついで酸性条件下でバナジウムイオンを加熱重合させてポリバナジウム酸化合物を析出させ、該ポリバナジウム酸化合物を不純物を含有する濾液から分離する工程【精製工程】；

(2) 前記工程で得られたポリバナジウム酸化合物の 1 部を、不活性又は酸化性ガス雰囲気中で 400～690℃の温度範囲で焼成してアンモニウムを除去する工程【脱アンモニウム工程】；

(3) 前記脱アンモニウム工程から生ずる五酸化バナジウムを、酸性溶媒に懸濁させ、還元剤を用いて加熱し、4 価の電解液を生成する工程【V⁴⁺電解液生成工程】；

(4) 前記精製工程から得られたポリバナジウム酸化合物の少なくとも他の 1 部を、還元性雰囲気下に処理して 3 価のバナジウム化合物を生成させる工程【3 価バナジウム化合物生成工程】；および

(5) 前記 3 価バナジウム化合物を酸溶液に溶解して 3 価のバナジウム電解液を生成する工程【V³⁺電解液生成工程】

を含むことを特徴とするバナジウム電解液の製造法。

【請求項 3】 さらに、(6) 前記脱アンモニウム工程から得られる五酸化バナジウムと前記 V³⁺電解液生成工程で得られる 3 価のバナジウム溶液とを混合して反応させ、種々の混合比の V⁴⁺と V³⁺の混合電解液を生成する工程【V⁴⁺/V³⁺混合電解液生成工程】を含む請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】 前記精製工程における溶媒が水であり、不純物が水に可溶性の金属塩、珪酸塩及び／またはコロイダルシリカである請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 5】 前記精製工程の酸が硫酸であり、アルカリがアンモニウムである請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 6】 前記精製工程において、不純物として珪素化合物を含有するバナジウム化合物を溶媒に溶解したとき、得られる溶液中に存在する珪素化合物の量をそのイオン濃度として 1000ppm 以下に維持する請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 7】 前記ポリバナジウム酸化合物が H(VO₃)₂n で示される化合物である請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 8】 前記還元性雰囲気が水素ガス、一酸化炭素又はこれらの混合ガス、あるいは炭素粉末と適量の空気又は酸素である請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 9】 前記還元剤が蔞酸である請求項 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、レドックス電池の電解液、特に高純度の 3 価バナジウム電解液と 4 価バナジウム電解液及び／又は 3 価／4 価混合バナジウム電解液とを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、酸性雨、フロン層のオゾン層破壊、大気中の炭酸ガスの増加による温室化現象など地球環境問題が人類全体の問題としてクローズアップされてきている。この様な状況下、地球環境に優しい無尽蔵な太陽エネルギーを積極的に利用しようとする動きが盛んである。例えば太陽電池、太陽熱を利用した発電や熱回収、風力発電、波力発電（波のエネルギー、海水の温度差を利用した発電）などがそれである。

【0003】 中でも、技術革新の著しい太陽電池が効率の向上と価格の大幅引下げにより電力用として本格的な実用期を迎えそうな気配にある。太陽電池の現状は道路標識、通信中継基地の電源など比較的小規模な利用にとどまっているが、太陽エネルギー都市構想や砂漠や海洋に太陽電池を並べる構想の実現にともない急速に発展することが期待されている。しかし、これらの太陽エネルギーを使ういずれの発電方法も発電量が天候に左右され、安定した信頼性の高い電力を生産することは不可能であり、信頼性が高く、しかも効率の高い電池との併用

が不可欠でありその出現が待たれている。

【0004】また、電力は各種のエネルギーへの変換が容易で制御し易く、消費時の環境汚染がないので、エネルギー消費に占める割合が年々増加している。電力供給の特異な点は、生産と消費が同時に行われ貯蔵ができない事にある。そのため、効率の高い、原子力発電や新鋭火力発電をなるべく最高効率の定格で運転し、昼間の大きな電力需要の増加を電力消費の変動に応じて発電を行うのに適している小型の火力発電や水力発電等でまかなっており、夜間に余剰電力が発生しているのが現状である。この夜間の余剰電力を貯蔵し昼間において効率的に使用可能とする技術の開発が電力業界の悲願でもある。

【0005】以上のような実状から、環境汚染がなく、しかも汎用性の高いエネルギーである電力を貯蔵する方法として、各種の二次電池が研究され、なかでも常温、常圧で操作が可能で大容量の据置型電池であるレドックス電池が注目されている。レドックス電池は液状の正、負極の電池活物質を液透過型の電解槽に流通させ、酸化還元反応を利用して充放電を行うものであり、従来の二次電池に比較して寿命が長い、自己放電が少ない、信頼性及び安全性が高い、酸化還元反応を行う電池セルと電気を貯蔵するタンクが分離しているため電気容量を自由に変えることができるなどの利点を有しており、特に正、負極ともにバナジウムを使用するバナジウムレドックスフロー電池は出力が大きく、イオン交換膜を介しての正、負電解液の相互混合に対しても電池内で簡単に再生できるため、実用化に最も近いものとして注目されている。

【0006】バナジウムレドックスフロー電池は、硫酸溶液に溶解したバナジウムの4価/5価と3価/2価のイオン対を正、負極液としたレドックス電池であり、豪州のニューサウスウェールズ大学のカザコス教授によって提案されている【特開昭62-186473号公報; E. SUM "Journal of Power Sources", 15 (1985), 179-190及び同 16 (1985) 85-95】。この電池は、出力電圧が1.4~1.5Vと高く、高効率で電解液の濃度も高くできる為、レドックスフロー電池のエネルギー密度が低いという欠点も克服できるが、バナジウムの価格が高く実用性に乏しいとされてきた。

【0007】このため、本発明者らは、先に、例えば重質油燃料を燃焼した際に発生する燃焼媒から回収されるバナジウム化合物を出発物質とし無機酸の存在下で還元操作を付すことにより、安価にバナジウム電解液を製造する方法、硫酸溶媒中で硫黄で化学的に還元する3価と4価バナジウム電解液の同時製造法等を提案した(特開平4-149965号、特開平5-303973号公報)。

【0008】レドックス電池はイオン交換膜からなる隔膜とその両側に設けられたカーボンプラーク電極(正極及び負極)と、更にその外側に設けられたエンドプレート

からなり、正極液タンクに4価のバナジウム、負極液タンクに3価のバナジウム電解液を入れ、それぞれポンプにより正極と負極に送られる。充電において、正極液の4価のバナジウムは漸次5価のバナジウムに変わり、負極液の3価のバナジウムは漸次2価のバナジウムに変わる。正極、負極のタンク内の電解液がそれぞれ5価、2価になった時点で放電を開始する。正極液及び負極液は4価と3価が当量含まれていれば4価と3価の混合液でも構わない。例えば、正極液と負極液がそれぞれ4価と3価の1:1混合液であっても、正極液が4価と3価の2:1混合液、負極液が4価と3価の1:2混合液などであってもよい。従って、電解還元よりも経済的な方法により、3価を含むバナジウム電解液を製造する方法の開発が望まれていた。

【0009】バナジウムレドックスフロー電池の工業化に当たって克服しなければならない。大きな技術的問題点はイオン交換膜の劣化である。既に、本発明者等は5価のバナジウム電解液の酸化に対して耐性があり、膜抵抗の低いイオン交換膜としてポリスルホン系のイオン交換膜やフッ素系のイオン交換膜を見だし、高電流密度バナジウム電池の制作を可能にした(特開平4-4043号公報)。しかしながら、イオン交換膜の耐久性は、イオン交換膜の材質のみに依存するだけでなく、電解液中に含まれる不純物、特にアルカリ土類金属類や珪素化合物の影響を強く受けることが明らかになってきた。一方、高純度バナジウム原料は価格も高く、量的確保も難しい。従って、バナジウムレドックスフロー電池の事業化においては、価格も安く、量も十分に確保できる低純度バナジウム原料の精製と還元を連続的に行うバナジウム電解液の製造法の開発が必須となってきた。

【0010】バナジウム化合物の精製法としては、バナジウム化合物をメタバナジン酸アンモニウムに変えて、水に加熱溶解し、濾過した後、晶析する方法が一般的である。高純度のメタバナジン酸アンモニウムを得るためには、この晶析を何回も繰り返さなければならず工業的に実施することは不可能である。これ以外に、原料バナジウム化合物をオキシ塩化バナジウムに変えて蒸留により精製する方法もあるが工程が複雑で経済的なバナジウム電解液の製造プロセスにはなり得ない。特に重質油燃焼媒等から回収した低純度バナジウム化合物を電解液原料として使用する場合、Siの除去が困難であり、精製と還元を効率良く行う高純度バナジウム電解液製造法は未だ提案されておらず、高純度バナジウム電解液製造法の開発は、バナジウムレドックスフロー電池の工業化のためには、緊急の課題となってきた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、不純物を多く含む五酸化バナジウムやメタバナジン酸アンモニウムを原料として、精製工程と還元工程を組み合わせたプロセスにより、イオン交換膜の耐久性に悪影響を与えな

い、経済的な高純度バナジウム電解液を製造しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、バナジウムを正、負極活物質とするバナジウムレドックスフロー電池用電解液の製造方法において、

(1) 不純物を含む五酸化バナジウム及びメタバナジン酸アンモニウムからなる群から選ばれたバナジウム化合物をアルカリ又は中性条件下で溶媒に溶解し、ついで酸性条件下でバナジウムイオンを加熱重合させてポリバナジウム酸化合物を析出させ、該ポリバナジウム酸化合物を不純物を含む濾液から分離する工程〔精製工程〕；

(2) 前記工程で得られたポリバナジウム酸化合物の1部を、不活性又は酸化性ガス雰囲気中で400～690℃の温度範囲で焼成してアンモニウムを除去する工程〔脱アンモニア工程〕；

(3) 前記精製工程から得られたポリバナジウム酸化合物の少なくとも他の1部を、還元性雰囲気下に処理して3価のバナジウム化合物を生成させる工程〔3価バナジウム化合物生成工程〕；および

(4) 前記3価バナジウム化合物を酸溶液に溶解して3価のバナジウム電解液を生成する工程〔V³⁺電解液生成工程〕

(5) 前記脱アンモニア工程から得られる五酸化バナジウムと前記V³⁺電解液生成工程で得られる3価のバナジウム溶液とを混合して反応させ、種々の混合比のV⁴⁺とV³⁺の混合電解液を生成する工程〔V⁴⁺/V³⁺混合電解液生成工程〕

を含むことを特徴とするバナジウム電解液の製造法である。この方法によれば、容易に3価バナジウム電解液と3価/4価混合バナジウム電解液が得られる。

【0013】本発明の他の態様によれば、

(1) 不純物を含む五酸化バナジウム及びメタバナジン酸アンモニウムからなる群から選ばれたバナジウム化合物をアルカリ又は中性条件下で溶媒に溶解し、ついで酸性条件下でバナジウムイオンを加熱重合させてポリバナジウム酸化合物を析出させ、該ポリバナジウム酸化合物を不純物を含む濾液から分離する工程〔精製工程〕；

(2) 前記工程で得られたポリバナジウム酸化合物の1部を、不活性又は酸化性ガス雰囲気中で400～690℃の温度範囲で焼成してアンモニウムを除去する工程〔脱アンモニア工程〕；

(3) 前記脱アンモニア工程から生ずる五酸化バナジウムを、酸性溶媒に懸濁させ、還元剤を用いて加熱し、4価の電解液を生成する工程〔V⁴⁺電解液生成工程〕；

(4) 前記精製工程から得られたポリバナジウム酸化合物の少なくとも他の1部を、還元性雰囲気下に処理して3価のバナジウム化合物を生成させる工程〔3価バナジ

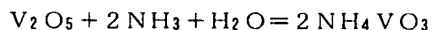
ウム化合物生成工程〕；および

(5) 前記3価バナジウム化合物を酸溶液に溶解して3価のバナジウム電解液を生成する工程〔V³⁺電解液生成工程〕

を含むことを特徴とするバナジウム電解液の製造法が提供される。この方法によれば、3価バナジウム電解液と4価バナジウム電解液とが得られる。

【0014】本発明のさらに他の態様によれば、必要に応じて、上記(1)～(5)の工程からなる上記方法において、さらに、(6) 前記脱アンモニア工程から得られる五酸化バナジウムと前記V³⁺電解液生成工程で得られる3価のバナジウム溶液とを混合して反応させ、種々の混合比のV⁴⁺とV³⁺の混合電解液を生成する工程〔V⁴⁺/V³⁺混合電解液生成工程〕を付加することにより、3価バナジウム電解液、4価バナジウム電解液および3価/4価混合電解液を製造することができる。

【0015】本発明において出発原料として用いられるバナジウム化合物は不純物を含む五酸化バナジウム及びメタバナジン酸アンモニウムである。具体的な不純物としては、主にSi、Na、K、Ca、Mg、Fe等があげられる。出発原料として五酸化バナジウムを選んだ場合には、



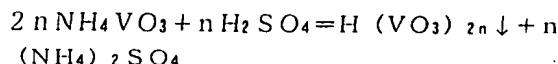
の反応により、アンモニア水に溶解し、メタバナジン酸アンモニウムに変えてから精製工程に供される。以下に、各工程について詳細に説明する。

【0016】(i) 精製工程

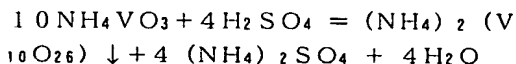
この工程において、所定量のメタバナジン酸アンモニウムをアルカリ性又は中性条件下に溶媒、通常は水に加え、60～100℃の温度範囲で完全に溶解する。不純物として珪素化合物、例えば珪酸ナトリウム(Na₂SiO₃)が含まれている場合には、得られる溶液中に存在する珪素化合物の量が、そのイオン濃度として1000ppm以下、より好ましくは500ppm以下になるように溶解量を調整することが好ましい。該イオン濃度が1000ppmを越えると、酸性条件下でゲル化して析出し、ポリバナジウム酸化合物中に混じってしまうので好ましくない。メタバナジン酸アンモニウムが完全に溶解したことを確認してから、溶液に、例えば硫酸を加えてをPHが1～3、好ましくは1.8近辺の酸性条件に維持して、60～100℃の温度に加熱してバナジウムイオンを重合させる。直ちに赤褐色のポリバナジウム酸化合物が析出するが、約1時間ほど良く攪拌しながら反応させることが好ましい。反応終了後、ポリバナジウム酸化合物を含む析出物を1～0.45μmのフィルターで加熱濾過を行い、析出したバナジウム化合物を回収する。不純物の大部分は濾液中に残り、得られるバナジウム化合物はアンモニウムイオン以外の不純物をほとんど含まない高純度品である。

【0017】バナジウムイオンの重合反応は、次のよう

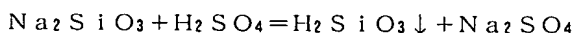
に進むと言われている。



$\text{H}(\text{VO}_3)_{2n}$ を書き直すと $n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ となり、湿式反応で五酸化バナジウムの水和物が合成され、アンモニウムイオンは含まないはずであるが、実際の析出物を分析すると3～5%程のアンモニウムイオンを含むことが分かった。これは上記以外に次のような副反応が起きているためであると考えられる。



酸性条件下で、メタバナジン酸アンモニウムを重合させると不純物の金属類は溶液中に溶解され、析出するポリバナジウム酸化合物中には入らない。通常、可溶性の珪酸塩類、例えば $(\text{SiO}_3)^{2-}$ などは、酸性条件下では次のような反応によりゲル化する。



しかしながら、本発明者は可溶性の珪酸塩類の濃度を1000ppm、望ましくは500ppm以下に抑えることによって、酸性条件下でもゲル化が起きないことを見だし、これにより珪素化合物は濾液に留まり、析出するポリバナジウム酸化合物から完全に分離され、高純度バナジウム化合物の製造が可能となった。

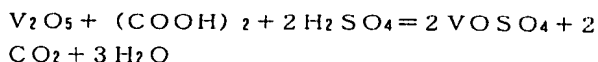
【0018】(ii) 脱アンモニア工程

この工程は、高純度の4価バナジウム電解液を製造するために必要な工程である。上記精製工程で得られたポリバナジウム酸化合物は、金属や珪素化合物等の不純物は綺麗に除かれているが、該精製工程では約5%程度のアンモニウムイオンは除くことができない。アンモニウムはバナジウムの析出の原因となり、アンモニウムイオンを除かなければ、電解液の原料として使用できない。そこで、高純度の4価バナジウム電解液を調製するには、アンモニアを除去する必要がある。ポリバナジウム酸化合物からのアンモニアの除去は、不活性ガス（通常は窒素ガス）又は酸化性ガス（通常は空気）雰囲気中で400～690℃の温度に、1～4時間程度、該化合物を加熱することにより行われる。400℃未満ではアンモニアの除去に長時間を要し、690℃超過では該化合物の表面が融解して処理装置に付着するので好ましくない。本工程における処理は、トンネル炉、ロータリーキルン炉、棚段式の電気炉等の装置を用いて行うことができる。

【0019】(iii) 4価(V^{4+})電解液生成工程

前工程によりアンモニアが除去されたバナジウム化合物を硫酸水溶液のごとき酸性溶媒に懸濁させ、室温～180℃の温度で還元することにより、 V^{4+} 電解液が調製される。還元は通常、常圧または加圧下に行われる。4価への還元は、水素、亜硫酸ガス、硫黄、硫化水素等の無機系還元剤；有機酸、アルコール、糖類等の有機系還元剤などを用いて行うことができる。有機系還元剤の中で

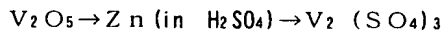
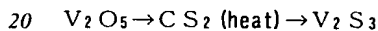
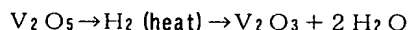
も、特に蓚酸は、次式：



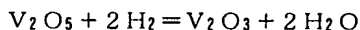
によりバナジウム化合物の還元が進行し、生成炭酸ガスが系外に抜けるために有機系の不純物を電解液中に残さず、廃ガス処理装置を必要としないので、特に好ましい。

【0020】(iv) 3価バナジウム化合物生成工程

3価のバナジウム化合物を得る方法として、電解還元法や本発明者等が先に提案した硫黄による還元法（特開平5-303973号公報）があるが、これらの還元方法では、精成工程で合成された $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中に含まれるアンモニウムイオンを除去することができない。アンモニウムイオンが電解液中に含まれると、バナジウムの析出の原因となり望ましくない。また、R. B. HESLOP 及び P. L. ROBINSON “Inorganic Chemistry” (Maruzen Asian Edition (1965)) には、5価のバナジウムを還元する方法として、つぎの方法が記載されている。



【0021】これらの方法の中で工業的規模でバナジウム電解液を製造することを考えると、公害物質発生せず、電解液中に望ましくない金属が混存しない水素還元法が適当である。3価バナジウム化合物の水素による還元反応は、以下のように進む。



特に、精製工程で得られたバナジウム化合物は水分やアンモニアを含有しているが、これらは水素還元反応の過程で除けるために、予め除去することなくそのままこの工程に使用することができる。

【0022】精製工程から得られたポリバナジウム酸化合物は還元性ガス雰囲気、特に好ましくは水素ガス雰囲気下で加熱する。特に好ましい方法は、該化合物を500～690℃の温度範囲で前還元し、その後690℃より高い温度に上げて還元することである。前還元をすると V_2O_5 の表面が3価のバナジウム化合物に還元されその融点上がるため、その後は V_2O_5 の融点を越えて昇温しても、容器に付着せずに還元することができる。従って、このような前還元を行った後は、一酸化炭素、水素／一酸化炭素混合ガス、炭素粉末と空気又は酸素などを還元剤として使用し、1000℃以上の高い温度で還元処理を実施することもできる。還元剤に一酸素炭素や炭素粉末を使用した場合は、還元炉内部で燃焼させて反応温度を上げることも可能である。このような方法により、アンモニアが除去された高純度の3価バナジウム化合物を得ることができる。

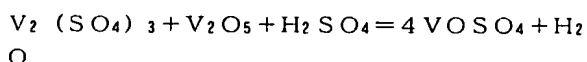
【0023】(v) 3価バナジウム(V^{3+})電解液生成工程

3価のバナジウム化合物である V_2O_3 は、黒色の固体で

空気中に取り出しても比較的安定で貯蔵も可能である。
 V_2O_3 は硫酸溶液中で常圧及び加圧下、60～150℃
 の温度範囲で溶解して、3価の電解液が調製される。

【0024】(vi) 3価/4価混合バナジウム (V^{3+}/V^{4+}) 電解液生成工程

また、バナジウム電池の電解液は4価と3価の混合液でも良いため、上記脱アンモニウム工程から得られる高純度 V_2O_5 を上記3価バナジウム電解液の中に加えて、次のような反応式で4価バナジウム化合物とすることにより、3価/4価混合バナジウム電解液を調製することも



この反応は温室で容易に進むので、連続生産化し易い。

【0025】本発明の方法は、バッチ及び連続法いずれも可能であり、需要の合わせて高純度五酸化バナジウム及び三酸化バナジウムを容易に製造および貯蔵することができ、耐酸性の電解液貯蔵タンク等を最小限に抑えることができ非常に経済的なプロセスである。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、安価で量的にも確実に確保できる低純度バナジウム原料を使用して、高純度の*

表-1 原料と精製後バナジウム化合物の分析結果

不純物	原料 NH_4VO_3 (μtppm)	精製後 V 化合物 (μtppm)	試薬特級 V_2O_5 (μtppm)
Na	70	<10	<10
K	痕跡	痕跡	<10
Fe	痕跡	痕跡	19
Ca	330	<10	<10
Mg	80	<10	<10
Si	2200	11	71
Ni	90	<10	<10
NH_4	15.4%	5%	<200

【0029】このバナジウム化合物を500℃で4時間焼成し、アンモニウムと水分を飛ばし V_2O_5 に変えた。
 この V_2O_5 5リットル4M硫酸溶液500mlに懸濁させ、蔭乾63gを加えて105℃で4時間還元反応を※

* 3価、4価およびその混合バナジウム電解液を任意に且つ容易に製造することが可能である。

【0027】

【実施例】次に本発明を実施例をもって具体的に説明する。

実施例 1

5リットル容量の三口フラスコに、純水5リットルと回収メタバナジン酸アンモニウム(鹿島北共同発電社製)150g(1.282mol)を入れ、攪拌しながら80℃で完全に溶解させる。濃硫酸60mlを少しずつ加えて溶液のpHを2近辺まで下げ、激しく攪拌しながら1時間重合反応を行う。酸を加えると直ちに赤褐色のポリバナジウム酸化合物が生成する。生じた結晶を取り出し、純水で洗浄しながら吸引濾過し、110℃で乾燥した後の収量は120gであった。分析結果を表-1に示す。比較のために試薬特級 V_2O_5 の分析結果も示した。表-1から明らかなように、得られたバナジウム化合物は、アンモニウムイオン以外は、特級試薬の V_2O_5 よりも綺麗である。

20 【0028】

【表1】

※行い4価バナジウム電解液を製造した。4価バナジウム電解液の物性値を表-2に示す。

【0030】

【表2】

表-2 4価電解液の物性値

項目	V^{4+} mol/l	V^{5+} mol/l	SO_4^{2-} mol/l	全有機化合物 ppm
	2.06	0	4	940

【0031】実施例 2

実施例1で精製したバナジウムV化合物60gを水素還元用の電気炉に入れ、1リットル/分の流速で水素を流しながら、600℃で4時間還元した。還元生成物として黒色の V_2O_3 が得られた。還元反応後の重量は47g

であった。この V_2O_3 45g(0.5mol)を150mlの4M硫酸溶液に入れ窒素シールをしながら、105℃で6時間加熱し完全に溶解させた後、水を加えて2Mの3価バナジウム電解液を調製した。得られた3価バナジウム電解液の物性値を表-3に示した。UVスペクトルか

ら3価のバナジウム溶液であることを確認した。

*【表3】

【0032】

*

表-3 3価電解液の物性値

項目	V ³⁺ mol/l	V ⁴⁺ mol/l	SO ₄ ²⁻ mol/l	V ³⁺ 含有率 %
	1.95	0.05	4	97.4

【0033】実施例3

回収メタバナジン酸アンモニウム（鹿島北共同発電社製）を200g用いた他は、実施例1と同様に行った。硫酸を添加して重合させたバナジウム化合物を濾過して、そのまま密閉性のボックス炉へ入れ、窒素を流しながら600℃で2時間焼成し、約1/4を抜き出した。不純物を分析した結果を表-4に示した。

【0034】

【表4】

表-4 焼成後バナジウム化合物の分析結果

不純物	焼成後V化合物 (Wtppm)	試薬特級V ₂ O ₅ (Wtppm)
Na	<10	<10
K	痕跡	<10
Fe	痕跡	19
Ca	<10	<10
Mg	<10	<10
Si	21	71
Ni	<10	<10
NH ₄	40	<200

【0035】残りのバナジウム化合物は、雰囲気水を素10に変えて600℃でさらに4時間還元を行い黒色のV₂O₃を製造した。このV₂O₃のアンモニウムを分析した結果、40ppm以下であった。このV₂O₃ 112g (0.75mol)を1000mlの4M硫酸溶液に105℃で溶解し、1.5MV³⁺バナジウム電解液を調製した。この電解液に、一部抜き出した約45g (0.25mol)のV₂O₅を室温で加え反応させた。得られた電解液の分析結果を表-5に示す。

【0036】

【表5】

20

30

表-5 3価と4価混合電解液の物性値

項目	V ³⁺ mol/l	V ⁴⁺ mol/l	SO ₄ ²⁻ mol/l	全バナジウム mol/l
	1.0	1.0	4	2.0

フロントページの続き

(72)発明者 野村 豊

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田16番地 鹿島北共同発電株式会社技術開発グループ内

(72)発明者 佐藤 完二

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 鹿島北共同発電株式会社V電池開発室内